

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-156148

(43)Date of publication of application : 06.06.2000

(51)Int.Cl. H01J 1/304  
 H01J 1/30  
 H01J 9/02  
 // C01B 31/02  
 C01B 31/04  
 C04B 35/52

(21)Application number : 11-090895

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL  
 SATO MIEKO

(22)Date of filing : 31.03.1999

(72)Inventor : SATO MIEKO  
 TOKUMOTO MADOKA

(30)Priority

Priority number : 10280551

Priority date : 16.09.1998

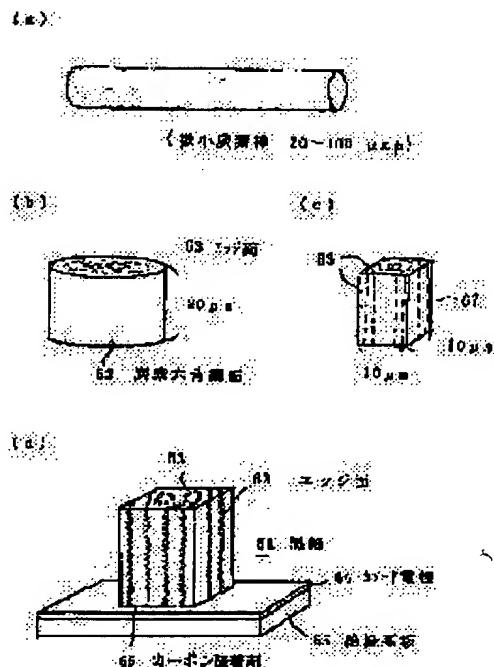
Priority country : JP

## (54) EMITTER AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an element which is sharpened at the edge with the accuracy of atomic scale by forming an end face, cut vertically with respect to the layer direction of a carbon hexagonal net faces of a graphite block, a carbon rod, a carbon film or carbon fiber as an electron emission face.

**SOLUTION:** A carbon rod formed through extrusion molding is a micro- carbon rod of 20-100  $\mu$ m diameter. In the carbon rod, carbon hexagonal net faces 62 are arranged preferentially in the axial direction of the rod, and the cylindrical surface of the carbon rod is the carbon hexagonal net surface 62. A face cut vertically with respect to the axial direction of the rod is an edge surface 63. The carbon rod is cut vertically to the axial direction of the rod at specified dimensional spaces to produce carbon rod chips. When the area of the edge face 63 is larger than the electron emission face to be obtained, the edge face 63 is cut for manufacture an emitter element 67. The emitter element 67 is fixed, with an adhesive 66 onto an insulating board 65 with a cathode electrode 64 of conductive material applied thereto. Since the edge face 63 substantially formed of a unidimensional atomic arrangement is used as the electron emission face, electron emission effect is superior, and an emitter is manufactured in a simple process.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 31.03.1999  
[Date of sending the examiner's decision of rejection] 28.01.2003  
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

# 引用例2の写し

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-156148

(P2000-156148A)

(43) 公開日 平成12年6月6日(2000.6.6)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード(参考)
H 0 1 J 1/304		H 0 1 J 1/30	F 4 G 0 3 2
1/30			A 4 G 0 4 6
9/02		9/02	B 5 C 0 3 5
// C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02	1 0 1 Z
31/04	1 0 1	31/04	1 0 1 Z
審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-90895

(22) 出願日 平成11年3月31日(1999.3.31)

(31) 優先権主張番号 特願平10-280551

(32) 優先日 平成10年9月16日(1998.9.16)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(74) 上記1名の指定代理人 220000356

工業技術院電子技術総合研究所長

(71) 出願人 598134905

佐藤 美恵子

茨城県つくば市梅園1丁目1番4 工業技

術院電子技術総合研究所内

(72) 発明者 佐藤 美恵子

茨城県つくば市梅園1丁目1番4 工業技

術院電子技術総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エミッタ及びその作製方法

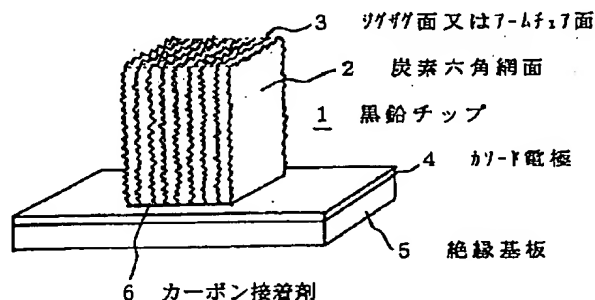
(57) 【要約】

【課題】 従来の微細加工をせず、簡単な工程により先鋭化した先端部を作製する。

【解決手段】 黒鉛、炭素棒、炭素フィルム又は炭素繊維を、これらの所定方向に配列した炭素六角網面層の垂直断面を電子放出面とするように、所定形状にカットし原子尺度で平坦化し、導電性物質で被覆された絶縁基板上にカーボン接着剤で固定し、カソード電極とするエミッタ。

本発明のエミッタ

(黒鉛チップエミッタ)



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 黒鉛ブロック、炭素棒、炭素フィルム又は炭素繊維の炭素六角網面の層方向に対して垂直にカットした端面を電子放出面とすることを特徴とするエミッタ。

【請求項2】 黒鉛ブロック又は炭素フィルムを所定の厚さで層を剥離し、所定寸法の形状と異なる時は所定寸法の形状にカットし、炭素六角網面の層方向に対して垂直な端面が電子放出面となるようにカソード電極である導電塗膜基板上にカーボン接着剤で固定し、一体化したことを特徴とするエミッタの作製方法。

【請求項3】 炭素棒を軸方向に対し所定寸法と異なる時は所定寸法で垂直にカットし、更に該カットされた端面を所定形状の電子放出面になるように該軸方向にカットし、カソード電極である導電塗膜基板上にカーボン接着剤により該軸方向を垂直にして固定し、カソード電極と一体化したことを特徴とするエミッタの作製方法。

【請求項4】 任意の寸法半径の炭素繊維を軸方向に対し所定寸法で垂直にカットし、カットされた端面が、電子放射面となるようにカソード電極である導電塗膜基板上に該軸方向を垂直にして固定し、カーボン接着剤によりカソード電極と一体化したことを特徴とするエミッタの作製方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、フラットパネルディスプレイ型画像表示装置、光プリンタ、電子顕微鏡、電子ビーム露光装置等の電子ビーム利用装置の電子源あるいは照明ランプ等の超小型照明用電子放出源に用いられるエミッタ及びその作製方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】エミッタは、電極を加熱することなしに高電圧を電極に印加して、電子を真空中に放出するものである。エミッタは、(1)電子を引き出すために高電界を局所に集中させるために、先端が鋭利な凸形状、曲率半径が数千Å以下であること、(2)エミッタを可動させると熱が発生し、これが先端に集中するので、高融点材料であること、及び、(3)高電圧印加時に電子が引き出されやすい材料、つまり仕事関数が小さい材料であることが望まれる。

【0003】図7は従来のエミッタを使用した電子放出ディスプレイの概念図である。71はコーン型エミッタ、72はカソード電極、73は絶縁基板、74はゲート、75はアノード電極、76はガラス基板、77は蛍光体、78は電源である。エミッタ71はモリブデンなどの金属の蒸着やシリコンなどのドライエッチングにより絶縁基板73(ガラス基板あるいはシリコンウェハ)上に形成され、半導体微細加工により円錐状に作製される。

【0004】次に、電子放出ディスプレイの動作を簡単

に説明する。エミッタ71から放出された電子はゲート74の電位が正電位の下で、アノード電極75に向かって加速され、蛍光体77に衝突し、発光する。エミッタ71は一般に半導体微細加工技術を用いて作製される1 $\mu$ mオーダーの微細円錐形状で、得られる放射電流はエミッタ1個当たり1~100 $\mu$ A程度なので、高密度に集積して画素カソードを作る。カソードとアノード間のギャップは100V~10kV程度の加速電圧に対応して、100 $\mu$ m~5mm程度で、 $10^{-7}$  Pa以下の高真空中に保持されている。

## 【0005】

【発明の解決しようとする課題】エミッタ素材として、ケイ素、モリブデン、炭化チタン、タングステン、ダイヤモンド、アモルファス炭素、フラーレン、ナノチューブ等が検討されてきた。炭化チタン、タングステンは、微細加工が困難で、鋭利な先端形状を得ることが難しく、ケイ素、モリブデンは残存ガス中のイオンの衝撃でエミッタ先端の形状や表面状態が変化して特性が劣化したり、ジュール熱による特性変化や最大使用電流値等の問題で実用化が困難とされた。

【0006】ダイヤモンドは(111)の結晶面が負の電気陰性度を持つため僅かの電界で、電子が放出されやすく、融点も高く化学的に安定であるためにエミッタ素材としては最適である。しかし、気相合成法で形成したダイヤモンド膜をエミッタ素材として使用する場合、形状や結晶面を必要な精度で制御することは困難であり、作製に時間を要していた。アモルファス炭素、フラーレン、ナノチューブにおいても、同様に形状や結晶面を必要な精度で制御して形成することは困難である。

【0007】上記のように、従来のエミッタ先端部は半径が約1 $\mu$ m以下で、究極の先鋭化は原子サイズと考えられる。しかしながら従来の作製方法ではフォトグラフィ技術の制約から原子尺度でこのような先鋭化を制御性良く実現する方法は困難であった。本発明は、以上の従来技術の課題を解決するものであり、微細加工を要せず、簡単な工程でエミッタの先端を原子尺度で先鋭化したエミッタ素子を提供するものである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】黒鉛、炭素棒、炭素フィルムの所定方向に層配列した炭素六角網面又は炭素繊維の繊維軸に対して垂直にカットした端面を電子放出面とするエミッタ及びその作製方法を提供する。

## 【0009】

【発明の実施の態様】図2(a)に黒鉛の微細組織の最小構成単位である結晶子の模式図を示す。黒鉛微細組織は炭素六角網面が互いに平行に積み重なった層構造である(同図(b)参照)。黒鉛の積層間隔 $d_{002}=0.3354$ nmは面内の原子間距離(最隣接0.1421、第2隣接0.2461nm)と比較してかなり大きく、層面相互の結合力は弱い。電子は実質的に黒鉛層面内のみを移動する。従っ

て、黒鉛の電子構造は1枚の層面の電子構造によってほぼ決定される。

【0010】層平面に対して垂直方向にカットすると、カット面は炭素六角網面結晶の結晶エッジ面が表面に林立する面となる。例えば、カット面はカットする方向によりアームチェア面、ジグザグ面、およびその組み合わせの面となる(同図(c)参照)。結晶面における原子レベルの突起部分は局部電界を強化し、電子放出しやすくする。黒鉛の結晶エッジ面の突起は、平面状突起ではなく、原子一列配列の一次元突起であるので電子放出の効果は優れている。

【0011】図1は本発明のエミッタ例である。1は黒鉛チップ、2は炭素六角網面、3は炭素六角網面に対して垂直なアームチェア面又はジグザグ面又はこれらの組み合わせの面である結晶エッジ面、4はカソード電極、5は絶縁基板、6は黒鉛チップ1をカソード電極4に固定、一体化するためのカーボン接着剤である。アノード電極に近い図面の上方の結晶エッジ面が電子放出面となる。

【0012】炭素繊維の微細組織は、図3(a)の模式図に示されているように炭素六角網面が繊維軸方向に優先配列し、繊維の円筒表面が炭素六角網面であるので、繊維軸方向に対して垂直にカットしたカット面は結晶エッジ面となる。図3(b)は炭素繊維でエミッタを作製した例である。31は軸方向に約20 $\mu$ mでカットした炭素繊維、32は炭素繊維の炭素六角網面、33はエッジ面、34は導電性物質の塗布膜で構成するカソード電極、35は絶縁基板、36は炭素繊維31をカソード電極34に接着固定するカーボン接着剤である。

【0013】図4は、炭素繊維エミッタの繊維軸垂直カット面に対し、蛍光体及び透明導電性膜を塗布したガラス基板を対抗させ、真空中で電極間に電界印加時、蛍光体の発光を電界放射顕微鏡像として撮影した写真である。これにより繊維軸垂直カット面のエッジ面で、全面的に分布している結晶子から電子が電界放出されることが確認される。結晶子は約10nm以下の種々の大きさで分布している。

【0014】炭素繊維エミッタの繊維軸垂直にカットした面が原子尺度での平坦なアームチェア面あるいはジグザグ面になっていない時がある。この場合には発光源として動作する電圧とは逆極性の電圧(正電圧)をカソード電極に、例えば9.8kV、18.3kVの高圧パルスを順次印加して該当平坦面から突出した炭素原子を電界脱離させることにより、カット面鎖を原子尺度で平坦化一様にして、発光強度をエッジ面の全面に均一にする。

【0015】図5により、黒鉛チップエミッタの作製例を説明する。

(a) 図5(a)の成形方法で黒鉛を成形する。石油コークス、石炭ピッチコークス、ポリ塩化ビニール炭、3,5-ジメチルフェノールホルムアルデヒド樹脂炭とバイン

ダーを混合し、成形(押出し成形、型込み成形)、焼成、黒鉛化し、ブロック、棒状又はフィルム形で取り出す。この黒鉛の炭素六角網面の配向方向は、押出し成形では成形方向、型込み成形では加圧方向に垂直な方向である。これは公知の成形方法であり、公知の方法により縦横10 $\mu$ m、20 $\mu$ m寸法あるいは任意の該当寸法に作られた製品によりエミッタを作製することもできる。

(b) 黒鉛ブロックの層面をほぼ10 $\mu$ mの厚さ単位で剥離する。

(c) 任意の縦横幅のものでは10 $\mu$ m、20 $\mu$ m寸法で、(b)で剥離された黒鉛層をカットし、黒鉛チップを作製する(図5(c)参照)。これらチップの形状はエミッタの形状によって決められる。寸法も約1000 $\mu$ m以下任意に決められる。

(d) 絶縁基板(ガラス)の上全面に導電性物質(カソード電極58)を塗布し、更にチップ固定部にはカーボン接着剤60を塗布し、エッジ面が電子放射面と成るように絶縁基板上に固定する。画素に必要な数のエミッタ素子をアレー状に固定することもできる(図5(d)参照)。絶縁基板にはエミッタを10 $\mu$ m、20 $\mu$ m寸法位置決めする凹部があらかじめ作製されている。10 $\mu$ m、20 $\mu$ m幅のあるいは任意の幅の炭素フィルムは黒鉛ブロックと同様に成形され、従って炭素六角網目平面の積層組織は黒鉛ブロックと同じであり、炭素フィルムチップエミッタも同じようにして作製される。

【0016】図6により炭素棒エミッタの作製例を説明する。図5(a)の押出し成形により作られた炭素棒は、シャープペンシル芯より微小な微小炭素棒で20~100 $\mu$ mの径である。炭素棒は炭素六角網面が棒軸方向に優先配列し、炭素棒の円筒表面は炭素六角網面である。棒軸方向に対して垂直にカットした面は結晶エッジ面である。棒軸方向に対して垂直に所定寸法間隔でカットし、図6(c)の炭素棒チップを作製する。エッジ面の面積が求める電子放射面に対して大きい時には、カットして、図6(c)のエミッタ素子67を作製する。これを図5(d)の黒鉛チップエミッタのように、カーボン接着剤66で、導電性物質(カソード電極64)を塗布した絶縁基板65上に固定する。

【0017】炭素棒エミッタの材料としてこの炭素材料はPFC(プラスチック・フォーム・カーボン)炭素複合材料がある。PFCは黒鉛微結晶と非晶質炭素との結合が強固なので、カットが簡単でエミッタ素子の作製が容易である。しかし、カット面には微結晶の分布に対応してスポットエミッションがまばらに分布する。PFCを製造する際の黒鉛微結晶とバインダーとの混合比を変えることにより、又エッジ面の平坦化のための電界蒸発の電界を調整することにより必要に応じてエミッションスポット密度を変えることができる。

【0018】シャープペンシル芯はPFC炭素複合材料を使用している。市販品のものは径0.2~0.9mmで、

径0.02mmφのものも製造可能である。炭素棒エミッタの材料として使用され得る。例えば、図6(c)のような寸法にカットしてエミッタ素子が作製できる。

【0019】次に、炭素繊維エミッタの作製について説明する。炭素繊維は繊維軸方向に垂直にカットした面がエッジ面であるので、所定寸法で繊維軸に垂直に炭素繊維をカットする。径が5～15 $\mu\text{m}$ で、エッジ面の面積がエミッタの電子放出面の求める面積にほぼ近い時には、エッジ面をカットする必要はない。エッジ面を図3(b)のようにカーボン接着剤66で導電性物質(カソード電極64)を塗布した絶縁基板65上に固定する。

【0020】

【発明の効果】本発明は、黒鉛の炭素六角網面の積層構造の、実質的に一次元原子配列からなる結晶エッジ面を電子放射面として利用しているので、電子放出の効果が優れ、しかも従来のような様なエッジ面を作成するための微細加工を要せず、簡単な工程でエミッタを作製できるという優れた効果を有する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明のエミッタ素子例である。

【図 2】黒鉛結晶子の積層構造とカット面を説明する図である。

【図 3】炭素繊維エミッタを説明する図である。

【図 4】炭素繊維エミッタによる電界電子放出を示す図である。

【図 5】黒鉛チップエミッタアレイの作製例を示す図である。

【図 6】炭素棒エミッタの作製例を示す図である。

【図 7】従来のエミッタを使用した平面ディスプレイを示す図である。

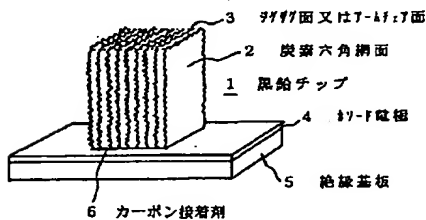
【符号の説明】

1	黒鉛チップ
2, 32, 55, 62	炭素六角網面
3, 33, 56, 63	エッジ面
4, 34, 58, 64	カソード電極
5, 35, 59, 65	絶縁基板
6, 36, 60, 66	カーボン接着剤
57, 67	エミッタ素子
71	コーン型エミッタ
72	カソード電極
73	ガラス基板
74	ゲート
75	アノード電極
76	ガラス基板
77	蛍光体
78	電源

【図1】

本発明のエミッタ

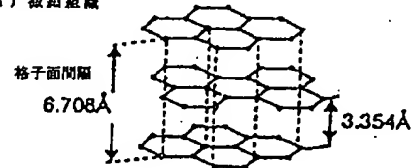
(黒鉛チップエミッタ)



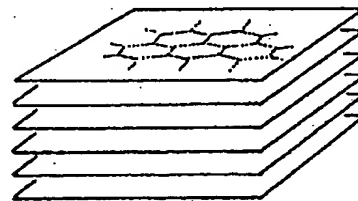
【図2】

黒鉛結晶子の積層構造とカット面

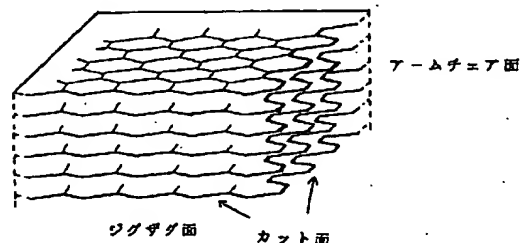
(a) 微細組織



(b) 炭素六角網面の積層構造



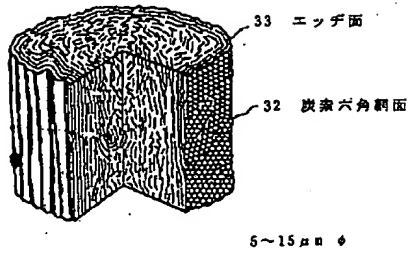
(c) 結晶子のカット面



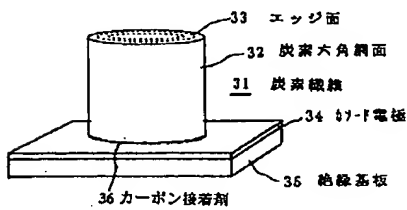
【図3】

炭素繊維エミッタ

- (a) 炭素繊維の微細組織  
(アクリル系炭素繊維)



- (b) 炭素繊維エミッタ



【図4】

炭素繊維エミッタによる電界電子放出



(77-F-17-F間隔 5cm,  $4 \times 10^{-6}$  torr,

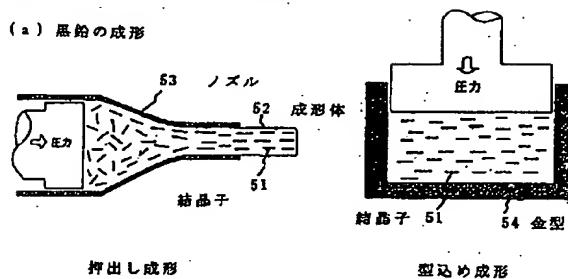
電極間電圧 5kV, 引出電流 120 μA)

(電界放射顕微鏡による撮影)

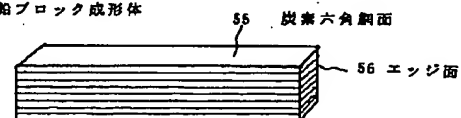
【図5】

黒鉛チップエミッタアレイの作製例

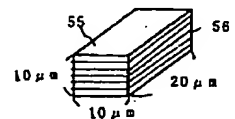
- (a) 黒鉛の成形



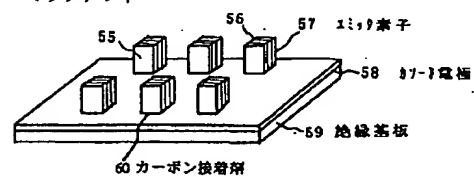
- (b) 黒鉛ブロック成形体



- (c) 黒鉛チップ



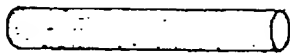
- (d) エミッタアレイ



【図6】

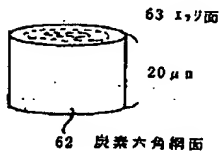
炭素棒エミッタの作製

(a) 炭素棒ブロック

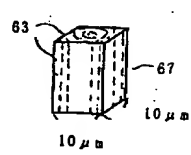


(微小炭素棒 20~100  $\mu\text{m}$   $\phi$ )

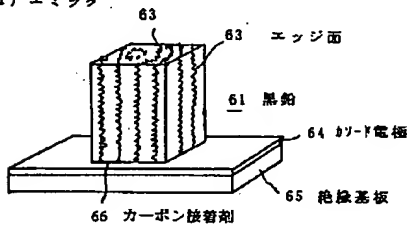
(b) 炭素棒チップ



(c) エミッタ素子

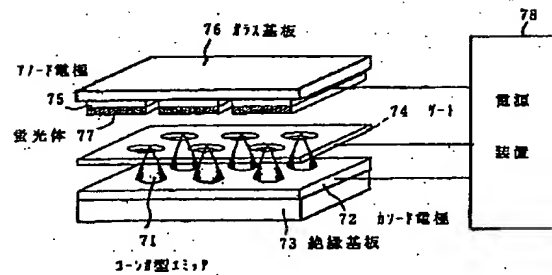


(d) エミッタ



【図7】

従来のエミッタを使用した平面ディスプレイ



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7  
C 0 4 B 35/52

識別記号

F I  
C 0 4 B 35/54

テーム (参考)

A

(72) 発明者 徳本 圓  
茨城県つくば市梅園1丁目1番4 工業技  
術院電子技術総合研究所内

F ターム (参考) 4G032 AA04 AA52 BA04 GA08  
4G046 CA02 CA06 CA07 CB01 CB03  
CB08 CC00 EA01 EA02 EB13  
EC01 EC03 EC05  
5C035 AA20 BB01 BB04 BB08